

Cu-, Pb- és Cd-adszorpció hatása a talajmontmorillonit kristályszerkezetére és szerkezeti duzzadására

¹NÉMETH TIBOR, ¹SIPOS PÉTER, ¹TÓTH MÁRIA és ²MOHAI ILONA

¹ MTA Geokémiai Kutatóintézet, Budapest és

² MTA Központi Kémiai Kutatóintézet, Budapest

A talajokban az agyagásványok kedvező adszorpciós- és kationcserélő képességüknek köszönhetően kiemelkedő szerepet játszanak a fémion-körforgalmat érintő kémiai; duzzadásuk, diszperziós tulajdonságaik révén pedig a fizikai, vízgazdálkodási, szerkezetképző, degradációs stb. folyamatokban (NEMECZ, 1973). Mindazonáltal a talajban lejátszódó folyamatok, a fizikai-kémiai változások kisebb vagy nagyobb mértékben visszahatnak a talaj komponenseinek adszorpciós tulajdonságaira is. A talajalkotók érzékenysége e változásokra fokozottan igaz az agyagásványokra. Egyedi kristályszerkezeti és kristálykémiai jellemvonásaik miatt az agyagásványok talajokban leginkább ásványtanilag nem egyértelműen definiálható formában vannak jelen. Ezek az egyedi jellemzők a következők: rendkívül kicsi szemcseméret, széles határon belül változó kémiai összetétel, az izomorf kémiai helyettesítésből származó rétegtöltés, annak nagysága, eredete, valamint eloszlása az agyagkristallitokon belül, a szerkezeti rendezetlenség, két vagy több agyagásvány közberétegződése, valamint a kristályrács duzzadóképessége. Ezen anyagi tényezők mindegyikével számolni kell a talajainkban előforduló legközönségesebb duzzadó agyagásvány, a montmorillonit esetében. Napjainkra már számos tanulmány alátámasztotta, hogy az agyagásványok közül általában – éppen a fenti paramétereknek köszönhetően – a legjobb adszorpciós képességgel a szmektit-csoport ásványai rendelkeznek (HELIOS-RYBICKA et al., 1995; SHUKLA, 2000 és mások).

Bár a montmorillonitok szerkezeten (kristályrács) belüli duzzadásának közvetlen okai máig vitatottak, a különböző álláspontok abban megegyeznek, hogy a montmorillonitrács izomorf helyettesítéseiből származó rétegtöltésében keresik a magyarázatot. Rendkívüli esetektől eltekintve általában igaz, hogy a duzzadóképesség csökken a rétegtöltés növekedésével (SUQUET et al., 1975). Ilyen kivétel, amikor egyes kis méretű kationok hő hatására beépülnek a montmorillonit oktaéderes kristálytani pozíciójába, s ezáltal semlegesítik a rétegtöltést és csökkentik a duzzadóképességet (MADEJOVÁ et al., 1999; NÉMETH, 2003). Vitán felüli azonban az a megállapítás, hogy az agyagásványok duzzadása a talaj vízáteresztő képességének egyik legfontosabb tényezője, ugyanis lineáris összefüggés áll fenn a talaj duzzadása és hidraulikus vezetőképessége között (MCNEAL et al., 1968).

Postai cím: NÉMETH TIBOR, MTA Geokémiai Kutatóintézet, 1112 Budapest, Budaörsi út 45. *E-mail:* ntibi@geochem.hu

Hazai talajból származó montmorilloniton végzett fémion-adszorpciós vizsgálataink legfőbb célja annak feltárása volt, hogy okozhat-e fémion-terhelés olyan változásokat a talajmontmorillonit kristályszerkezetében – elsősorban a szerkezeten belüli duzzadásában –, melyek kihatnak az egész talaj kémiai és fizikai tulajdonságaira.

Anyag és módszer

Vizsgálati módszerek

A minta 400 mg-os adagjait a 20 mg/l-től 2000 mg/l-ig terjedő tartományban tíz különböző koncentrációjú, egyenként 40 ml-nyi réz-szulfát, ólom-nitrát, illetve kadmium-nitrát oldattal reagáltattuk 50 ml-es zárt, műanyag centrifugacsövekben. Az adszorpciós kísérletek 48 óráig tartottak, úgy, hogy közben az agyagszuszpenziókat 24 órán át intenzíven ráztuk, hogy a folyamat biztosan elérje a közel teljes egyensúlyt. Laboratóriumi vizsgálatok bizonyították, hogy a Ca-montmorillonit teljes, a kationcsere kapacitással majdnem megegyező Zn^{2+} -felvétele akár 15 perc alatt is végbemehet (BOURG & FILBY, 1976). Számunkra nagyon lényeges, hogy az általunk alkalmazott kísérleti idő alatt akár már szerkezeti és kémiai változások is végbemehetnek a montmorillonitban. A kísérletek 25 °C-os hőmérsékleten folytak. A szuszpenziók pH-ját 0,1 N kénsavval (a réz-szulfát esetében), illetve salétromsavval (a nitrátok esetében) 4,5–5 közötti pH-értékre igazítottuk, mert ebben a tartományban a legkisebb a fémionok megkötődésének pH-függése, továbbá a leggyengébb a H^+ -ionok kompetíciója más fémionokkal szemben az agyagásványok adszorpciós helyeiért (FARRAH & PICKERING, 1979). A cserélődési kísérletek végén regisztráltuk a fémion-oldatok egyensúlyi pH-ját. A fémion-oldatok kezdeti és a kicserélődési kísérletek végén tapasztalt egyensúlyi pH-ját Radelkis OP 211/1 típusú laboratóriumi digitális pH-mérővel mértük.

A reakció után az agyagszuszpenziókban 20 perces centrifugálással 4000 fordulatszámra szétválasztottuk a szilárd fázist a folyadéktól. Az oldatban maradt fémion-koncentrációkat PerkinElmer 5000 atomabszorpciós spektrofotométerrel mértük. A kiindulási és a kísérlet után mért egyensúlyi koncentrációk közötti különbség adta a montmorillonit által megkötött fémionok mennyiségét.

A leválasztott szilárd fázist desztillált vízzel háromszor átmostuk. A röntgendiffrakciós vizsgálatokhoz minden minta azonos anyagmennyiségéből (3,3 mg/cm²) üveglemezre ülepített szuperorientált preparátumokat készítettünk. A preparátumokat közvetlenül a mérés megkezdéséig exsikkátorban állandó, alacsony és mindvégig ellenőrzött relatív páratartalom (25–30%) alatt tartottuk, kiküszöbölendő a duzzadó montmorillonitok vízadszorpciójából eredő hibákat a szerkezetvizsgálatok során. A minták etilén-glikolos és glicerines telítése a megfelelő szolvatáló anyag gőzében történt, rendre 60, ill. 95 °C-on 16 órán keresztül. A röntgendiffrakciós vizsgálatokat PHILIPS PW 1730 készüléken végeztük Cu K_α sugárzással, grafit monokromátor alkalmazásával 45 kV gyorsítófeszültség és 35 mA csőáram mellett. Az alkalmazott divergencia- és detektorrés 1°-os volt. A felvételek 2–25° 2 θ tartományban készültek, 0,02° 2 θ lépésközzel 2 másodperces beütési idővel.

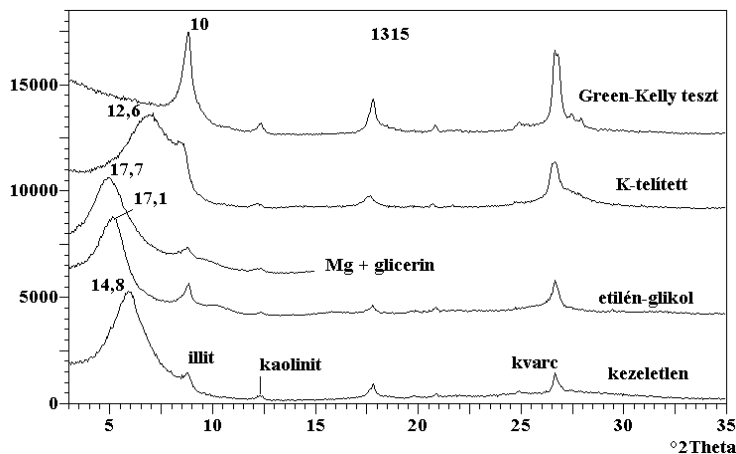
A szmektit rétegtöltését alkil-aminos módszerrel határoztuk meg LAGALY (1994) leírását követve. A kationcserélő kapacitás meghatározása a módosított Mehlich-féle eljárással történt (RÉDLYNÉ, 1988). A vizsgált talajminta kémhatását 1:2,5 arányú desztillált vizes szuszpenzióban, elektrometriásan vizsgáltuk (MSz 21470/2-81, 1982).

A talajmontmorillonit jellemzése

Az adszorpciós vizsgálatokban felhasznált talajagyagminta miocén slíren képződött agyagbemosódásos barna erdőtalaj (FAO osztályozás alapján Haplic Luvisol; DRIESSEN et al., 2001) szelvényből származik, a cserhádi Kisbárkány falutól 200 m-re keletre egy tölgyesből. A minta a szelvény 105–112 cm-es mélységét képviseli, mely egy meglehetősen agyagos, szürkésbarna (7,5YR5/2), a genetikai B_t-szintnek megfelelő réteg.

A teljes talajminta uralkodó ásványa a kb. 50%-nyi kvarc, de igencsak figyelemre méltó már a teljes talajminta közel 40%-os montmorillonit-tartalma is. A további ásványos alkotók mennyisége alárendelt. A montmorilloniton kívül az agyagásványokat nagyjából 5%-nyi 10 Å-ös rétegszilikát (csillám, illit), valamint alig százalékos arányban klorit és/vagy kaolinit képviseli. A földpáttartalom 7%, több plagioklásszal, kevesebb káliföldpáttal. Az agyagfrakció 80–85% montmorillonitot tartalmaz. Mellette 10% illit, 5% kvarc és nyomokban kaolinit van jelen. A minta pH-ja 4,84, kationcserélő képessége 56 cmol/kg.

Az 1. ábrán láthatóak a vizsgált talajagyag diffraktogramjai a különböző diagnosztikai kezelések után. A kezeletlen montmorillonit 14,8 Å-ös bázistávolsága Ca²⁺ és Mg²⁺ rétegekzi kationok jelenlétére utal. Az alkil-aminos meghatározás



1. ábra

A talaj 2 µm alatti frakciójáról készült diffraktogramok a különböző diagnosztikai kezelések után

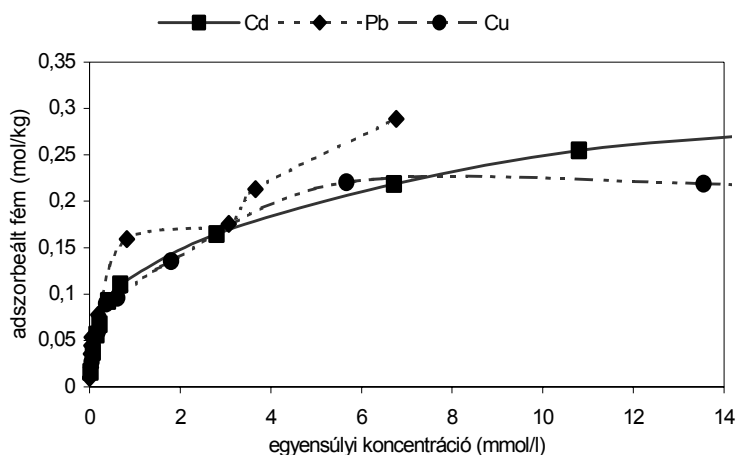
alapján a montmorillonit átlagos rétegtöltése 0,325, minimum töltése 0,26, maximum töltése pedig 0,39 fél elemi cellánként. A rétegek közötti töltés eloszlása az egymást követő 2:1 rétegszilikát egységek között heterogén jelleget mutat. A szmektitiek körében az inhomogén töltéseloszlás egyáltalán nem ritka jelenség és különösen jellemző a különböző talajszmektitekre (LAGALY et al., 1976). A rétegtöltés viszonylag kis mértékét erősíti meg, hogy a montmorillonit rácsa káliumtelítés hatására csak 12,6 Å-re esik össze. A Green–Kelly teszt alapján ez a rétegtöltés kizárólag oktaéderes helyettesítésből származik, ami megerősíti, hogy a szmektit valóban montmorillonit. A 060 reflexió 1,50 Å-ös pozíciója egyértelműen a dioctaéderes szmektitiek csoportjába sorolja a vizsgált agyagásványt. A montmorillonit mind etilén-glikol, mind magnéziumtelítés és glicerín szolvatáció után a közönséges montmorillonitoktól megszokott módon rendre 17,1, ill. 17,7 Å-re duzzad.

Összegzésként elmondható, hogy a vizsgált talajagyag egy tipikus, heterogén töltéseloszlású, kis rétegtöltésű montmorillonit, amely hazai agyagos talajaink közönséges alkotója, sőt egyik uralkodó agyagásványa.

Eredmények és értelmezésük

A talajmontmorillonit fémion-adszorpciója

A 2. ábrán láthatóak a montmorillonit különböző fémionokra felvett adszorpciós izotermái. GILES és munkatársai (1960) osztályozásában a réz- és ólomadszorpciós izotermák alakja inkább a H típusú görbékéhez, a kadmium izoterma alakja az L típusú görbéhez áll közelebb. A pozitív töltésű ionok szorpciója agyagásványokon általában hasonló görbéket eredményez, utalva a negatív töltésű agyagásványok nagy affinitására a kationokhoz (FILEP, 1988). A réz és a kadmium adszorpciója a legkisebb kiindulási koncentrációnál (20 mg/l) a legnagyobb (85%, ill. 89,6%). A



2. ábra

A talajmontmorillonit különböző fémionokra felvett adszorpciós izotermái

megkötött fémion arány a koncentráció növekedésével fokozatosan csökken. 2000 mg/l-es koncentrációjú oldatból már csak a réz 7,8%-a, a kadmiumnak pedig 15,4%-a adszorbeálódik a montmorilloniton. A Pb^{2+} teljes mértékben megkötődik a 20 mg/l-es oldatból, azonban egy újabb 92,5%-os fajlagos adszorpciós maximum figyelhető meg a 80 és 100 mg/l-es kiindulási oldatnál, pH 6,4 és 5,7 értéken. Ebben a pH- és koncentrációtartományban az adszorbátum koncentrációja már kellően nagy, a H^+ -ion kompetíciója pedig már eléggé kicsi ahhoz, hogy maximális legyen a borítottság. DE LA FLOR és munkatársai (1995) ezzel összhangban azt figyelték meg, hogy a réz adszorpciója 6,5 pH-értéken maximális. A réz- és kadmium-adszorpció során az egyensúlyi pH fokozatosan csökken a kiindulási és az egyensúlyi koncentrációk növekedésével. Ólom esetében a kezdeti savasodás után a 80 mg/l-es kiindulási koncentrációjú oldatban enyhe lúgosodás tapasztalható (pH = 6,38), amelyet aztán az előbbiekhöz hasonlóan szintén savasodás követ. A pH csökkenése a fémionok hidrolízisének és a már adszorbeálódott kationok koordinációs vízmolekuláiból felszabaduló protonoknak tudható be (FARRAH & PICKERING, 1979).

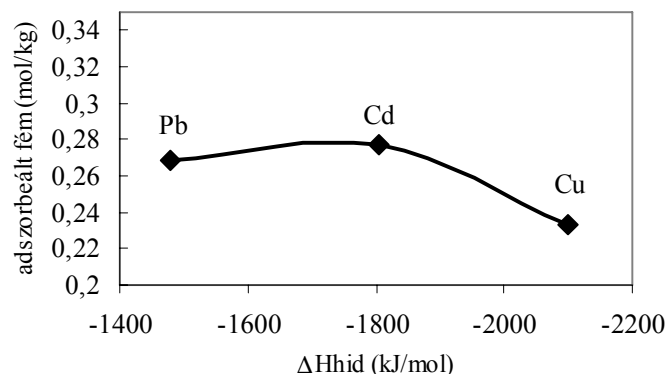
Bár montmorillonitokra kevésbé teljesülnek a Langmuir-féle izotermaegyenlet azon feltételei, hogy az adszorpció sík felületen megy végbe, hogy az adszorpciós helyek egyenértékűek, továbbá, hogy az adszorpció reverzibilis; a vizsgált fémionok adszorpciója mégis 95%-os biztonsággal linearizálható a Langmuir-féle izotermaegyenlettel. Az egyenletből számolt maximális adszorpciós értékeket az 1. táblázat mutatja. A maximális adszorpciós kapacitásértékek összevethetők több kutató eredményeivel: VENGRIS és munkatársai (2001) például rézre 83300 mg/kg értéket kaptak aktivált agyagon. NASEEM és TAHIR (2001) vizsgálatai szerint 52630 mg ólom adszorbeálódik egy kilogramm bentoniton. Szintén a Cserhátból származó talajvermikulit 48000 mg/kg ólmot kötött meg, ami azt mutatja, hogy a montmorilloniton kívül más agyagásványok is képesek nagy mennyiségben adszorbeálni az ólmot (SIPOS et al., 2005).

Az egyionos adszorpciós kísérletek alapján a fémionok affinitása a vizsgált talajmontmorillonit felé a $Cd \geq Pb > Cu$ sorrendet követi. Ez a sorrend nagyjából megfelel a fémionok hidratációs entalpia sorrendjének, amennyiben a kisebb hidratációs entalpiájú Cu^{2+} nagyobb hidratburka miatt gyengébben kötődik meg (3. ábra).

1. táblázat

A talajmontmorillonit Langmuir-egyenlet alapján számított maximális adszorpció értékei a vizsgált fémionokra

(1) Maximális adszorpció	(2) Adszorbeált fémion		
	Cu	Cd	Pb
mol/kg	0,233	0,277	0,269
mg/kg	14 795	31 135	55 737



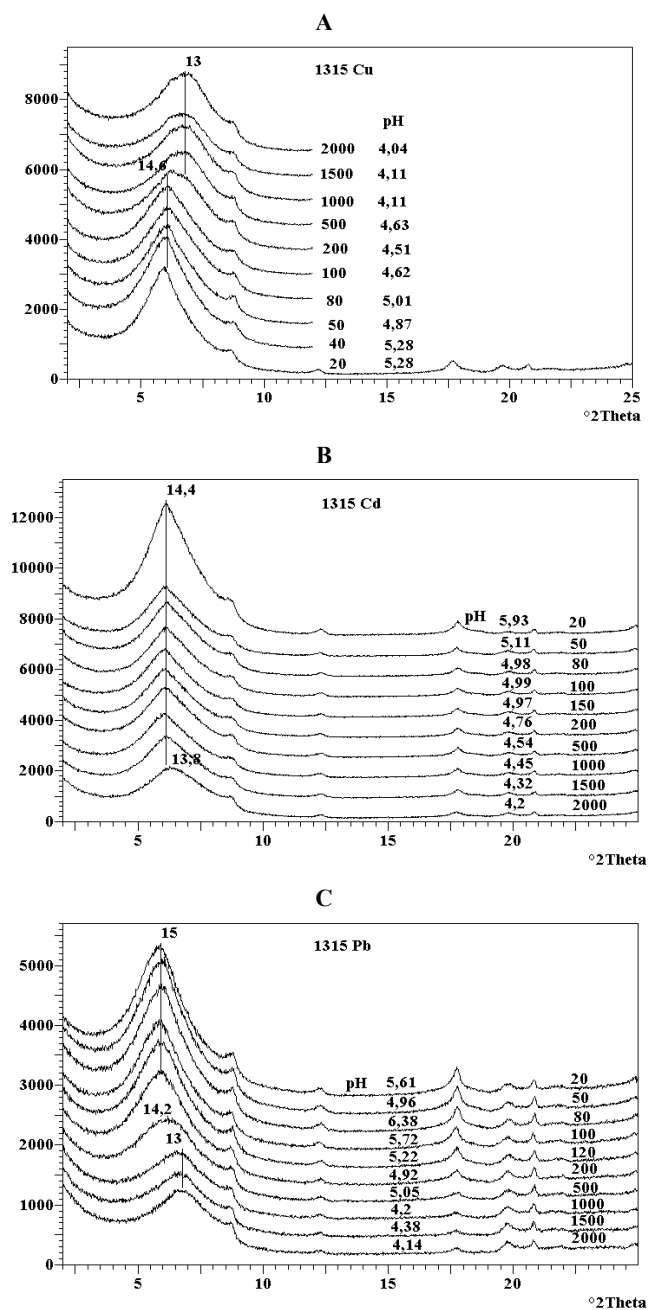
3. ábra

Összefüggés a fémionok hidratációs entalpiája és a talajmontmorillonit által megkötött maximális fémion-koncentráció között (entalpiaadatok forrása: BURGESS, 1978)

A fémion-adszorbeált talajmontmorillonit röntgendiffrakciós vizsgálata

A 4. ábrán láthatóak a különböző fémion-koncentrációkkal kezelt fémion-adszorbeált montmorillonitok diffraktogramjai. A kezdeti 14,5 Å körüli rétegtávolság a 20–150 mg/l hozzáadott rézkoncentráció-tartományban végig fennmarad. 200 mg/l hozzáadott rézkoncentrációtól kezdve, 4,51-es egyensúlyi pH mellett azonban felfedezhető egy 13 Å körüli váll a rézadszorbeált montmorillonit diffraktogramján. Ha a kiindulási rézkoncentrációt még tovább emeljük addig amíg az adszorpciós izotermán jól nyomon követhető módon a montmorillonit már megközelítőleg eléri a maximális rézfelvételt, a montmorillonit bázisreflexiója egyértelműen nagy 2θ szögek felé tolódik. Állandósul egy 12,5–13 Å körüli bázistávolság, amely jól összeegyeztethető a szakirodalom túlnyomó részében közölt 12,5 Å körüli bázisreflexió értékkel (PUSINO et al., 1989; EMMERICH et al., 2001). Ez a bázistávolság a rétegek közötti térben adszorbeált réz egy rétegvizes elrendezésére utal, ami általában az egyértékű kationok sajátja. A diffraktogramok és az adszorpciós izotermák összevetéséből megállapítható, hogy a montmorillonit rézzel telítődött, az ioncsere teljesen végbement és a Cu-montmorillonitokra jellemző, egy vízrétegű, 12,5 Å rácsávolságú szerkezet jött létre.

A 20–200 mg/l ólomkoncentráció-tartományban 5,62–5,22 pH között a kiindulási 15 Å-ös bázistávolság mindvégig megőrződik. 500 mg/l hozzáadott Pb^{2+} esetében (pH = 5,05) a bázisreflexió szélesedik és maximuma 14,2 Å-re tolódik. Efölötti koncentrációtartományban és savasabb pH-értéken a bázistávolság már egyértelműen 13 Å körüli, utalva arra, hogy az ólom egy vízrétegű alakban található a rétegek közötti térben. BRIGATTI és munkatársai (1995) 12,4 Å-ös bázistávolságot figyeltek meg Ca-montmorilloniton végzett ólomadszorpciós kísérletük végeredményeként. Interpretációjukban a 13–14 Å körüli értékek a kis koncentrációtartományban ólomra lecserélt és még lecseréletlen, változatlan rétegek közberétegzésének tulajdoníthatók.



4. ábra

A réz (A), kadmium (B) és ólom (C) fémionokkal adszorbeált talajmontmorillonitról készült röntgendiffraktogramok

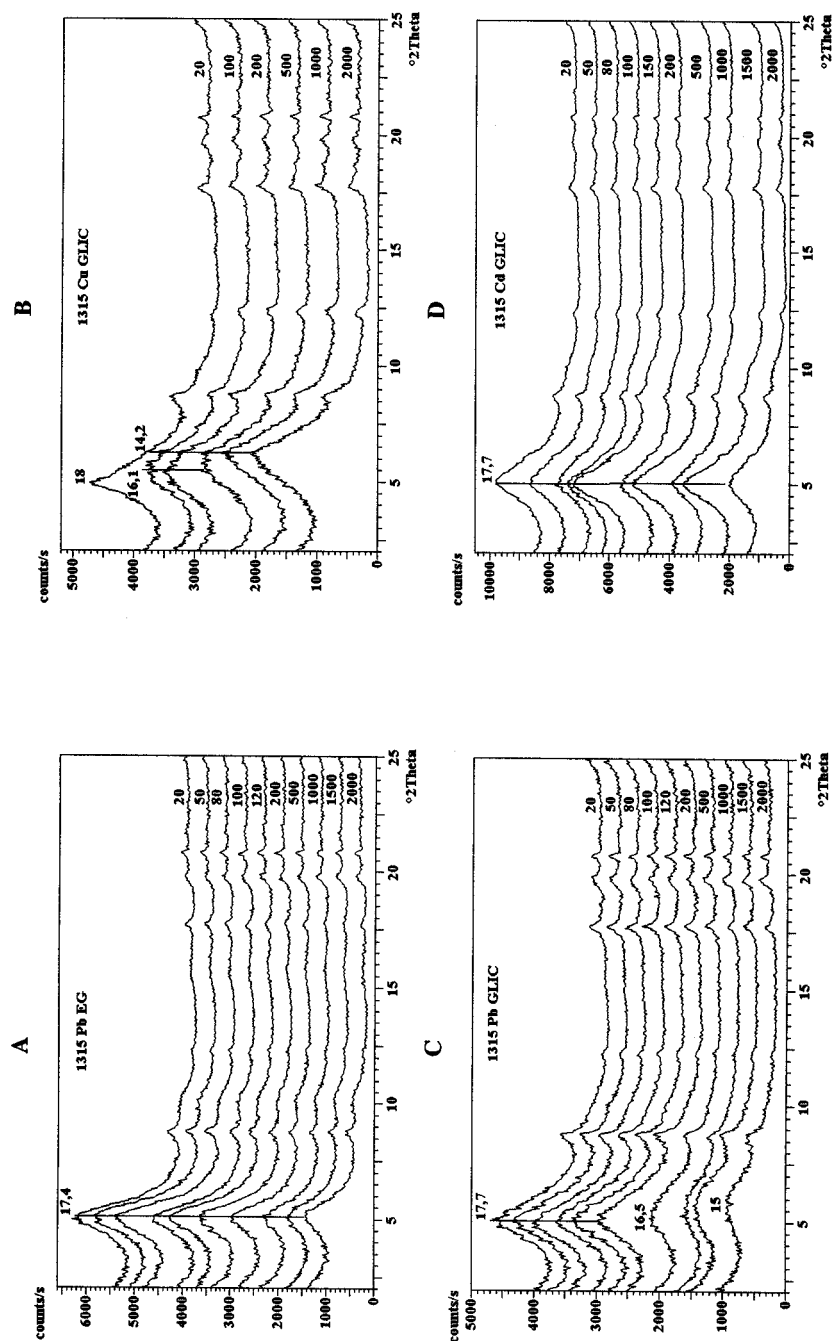
A legkevésbé szembetűnő a kadmium-adszorpció hatása az eredeti talajmontmorillonit kristályszerkezetére. A kiindulási montmorillonit 14,4 Å-ös bazális rácstávolsága a 2000 mg/l-es minta kivételével a teljes koncentrációtartományban (5,93–4,2 pH-tartományban) érvényes marad. Csak a legnagyobb kadmium-terhelés (2000 mg/l) okozott csekély mértékű eltolódást a bázisreflexió pozíciójában nagy 2θ szögek irányába. Ezek alapján a vizsgált talajmontmorillonit rétegek közötti térben adszorbeált Cd^{2+} kétrétegű hidratált formában fordul elő.

A fémion-adszorbeált talajmontmorillonit szerkezeti duzzadása

A montmorillonit kristályrácsra belüli duzzadóképeségének megmaradását vagy változását az adszorpció során szerves reagensekkel ellenőriztük. Mivel a duzzadóképeség nem annyira az adszorbátum – egyedüli feltétel, hogy a molekula poláros természetű és ne túl nagy méretű legyen –, hanem az agyagásvány rétegek közötti töltésének és kationjának függvénye, az eredmények extrapolálhatók a talajoldatban előforduló komponensekre, talajvízre, és modellértékűek számos szerves anyagra is. Mindezek mellett azért választottuk a fémion-adszorbeált montmorillonitokat és az etilén-glikol, illetve a glicerinnel közti kölcsönhatás vizsgálatát, mert a mindennapi gyakorlatban e kettő alkoholt használják a duzzadó agyagásványok meghatározására, elkülönítésére.

Az etilén-glikolos kezelés után mindhárom fémion-adszorbeált montmorillonit 17 Å-ös bázistávolsággal és a magasabb rendű reflexiók nagyjából integrális sorozatával jellemezhető. Ez azt sugallja, hogy – legfeljebb a legnagyobb koncentrációk kivételével – csaknem minden esetben olyan homogén, kétrétegű etilén-glikol-montmorillonit komplex jött létre, mely általában jellemző a szmektitre (5. ábra). A kezeltlen és a kezelt montmorillonitok bázistávolsága között nem tapasztalható lényeges különbség. Mindazonáltal közös jellemvonás, hogy a (001) csúcs magassága csökken, félérték-szélessége pedig növekszik a mintához adott fémionok koncentrációjával. Az ólomadszorbeált minta esetében figyelhető meg leginkább a vonalprofil ilyen alakulása. Ez valószínűleg azzal magyarázható, hogy a nagyobb koncentrációtartományban már lehetséges egy-egy olyan réteg közberétegződése a montmorillonit szerkezetben, mely már nem képes teljes mértékben szolvatálódni.

Glicerinezés után kis rézkoncentrációk mellett a montmorillonit a kezeltlen formájára utaló 18 Å körüli bázistávolságot mutatja. 100 mg/l hozzáadott réz esetében azonban a glicerinnel hatására a montmorillonit már csak 16 Å körüli duzzad, sőt a 001 csúcs mellett a röntgendiffraktogramon megjelenik egy határozott váll 14,2 Å környékén. A rézkoncentráció további növekedésével a 16 Å-ös széles csúcs maximuma egyre inkább a 14,2 Å-ös váll felé tolódik, annyira, hogy 1000 mg/l hozzáadott rézkoncentrációnál és a fölött már csak egy határozott 14,2 Å-ös reflexióval jellemezhető a montmorillonit (5. ábra). Mindez arra utal, hogy a kezdetben a rétegek közötti térben két glicerinnel réteget tartalmazó 18 Å bázistávolságú egységek közberétegződnek olyan rétegekkel, melyek már csak egy glicerinnel réteget képesek a rétegek közötti térbe fogadni, létrehozva a 16 Å bazális rácstávolságú köztes állapotot, végső esetben pedig a 14,2 Å vastag egyrétegű komplexet. Hasonló közberétegzés megléte különböző hidratáltsági fokú szmektit egységek között már 1940



5. ábra

A különböző fémionokkal adszorbeált talajmontmorillonit duzzadása etilén-glikol és glicerinnel szolvált anyagok hatására. A. Pb-adszorbeált és etilén-glikollal szolvált; B. Cu-adszorbeált és glicerinnel szolvált; C. Pb-adszorbeált és glicerinnel szolvált; D. Cd-adszorbeált és glicerinnel szolvált

óta ismert és bizonyított. Újabban WU és munkatársai (1997) a két- és háromrétegű hidrátok között írnak le 15–17,5 Å körüli reflexiót tanúsító kevert szerkezetet. Nagy tisztaságú montmorillonitokon végzett részletes kristálykémiai és rácságulási vizsgálatok, továbbá rétegtöltésmérések sugallták azt a feltételezést, hogy heterogén töltéeloszlású montmorillonitokban a kis méretű Cu^{2+} szilikátvázba történő beépülése semlegesíti a rétegtöltést, s ezáltal duzzadásvesztést okoz (NÉMETH, 2003). Glicerín esetében is általánosan megfigyelhető az intenzitás csökkenése, mely az etilén-glikolozáshoz hasonló okokkal magyarázható.

A röntgendiffraktogram-sorozaton jól nyomon követhető, hogy a kiindulási és a kisebb ólomterhelésű mintákra jellemző 18 Å-ös bázisreflexió 200 mg/l hozzáadott ólomkoncentráció felett 16,5, majd 15 Å-re csökken. Csakúgy ahogy a rézadszorbeált minta, az ólommontmorillonit is elveszti tehát duzzadásképeségét, amennyiben kettő helyett csak egy réteg glicerint képes a rétegek közötti terébe építeni. Ebben az esetben azonban a duzzadásképeség-csökkenés hátterében az állhat, hogy a nagy-méretű Pb^{2+} szorosan beilleszkedik a hatos szilikáttetraéder gyűrűkbe, melynek következtében összeomlasztja és stabilan tartja a szerkezetet. Végül ez a duzzadásképeség, illetve – ahogy azt AUBOIROUX és munkatársai (1996) vizsgálatai feltárták – a kationcserélő képeség csökkenését eredményezi. Ez a hatás hasonló a káliumionéhoz. Az azonosság tükröződik a káliumtelített (12,6 Å) és az ólomadszorbeált (13 Å) talajmontmorillonit közel egyforma rácssíktávolságában is.

Hasonlóan az etilén-glikollal kapcsolatban tapasztaltakhoz, a glicerín-szolváció is teljes mértékben végbemegy a kadmium-adszorbeált minta esetében. A talajmontmorillonit rácsa a szmektitokra általánosan jellemző módon 17,7 Å körüli értékre tágul (5. ábra). A többi fémionnal ellentétben a kadmiumion tehát nem befolyásolja a vizsgált talajmontmorillonit duzzadásképeségét. A Cd^{2+} -ion nagyobb, mint a Cu^{2+} -ion, azonban kisebb az Pb^{2+} -ionnál, azaz az előbbieken vázolt két duzzadásvesztési mechanizmus egyike sem tud megvalósulni. Nagy ionrádiusza miatt a Cd^{2+} nem képes beépülni a montmorillonitrács oktaéderes pozícióiba; ahogy a káliumionhoz vagy ólomionhoz hasonló összetartó erőt sem fejt ki a rétegek között a hatos tetraédergyűrűk felett.

Összefoglalás

Talajmontmorilloniton végzett adszorpciós kísérleteink újabb adatokkal támasztották alá, hogy a montmorillonitok valóban nagy mennyiségben képesek fémionokat megkötni, s ezáltal rendkívül jelentős szerepük van a talajban lejátszódó kémiai folyamatokban, a nyomelemek és szennyezők talajbeli mozgásában.

A különböző fémionokkal adszorbeált montmorillonit röntgendiffrakciós vizsgálata megerősítette azt a tényt, hogy a rétegek közötti kation természete alapjaiban befolyásolhatja a szmektitok legszembetűnőbb szerkezeti vonását, a bázistávolságot. A Cu- és Pb-adszorbeált montmorillonitok bazális rácssíktávolsága 12,5, ill. 13 Å, mely a víz egyrétegű elrendeződésére utal a rétegek közötti térben. Ezzel szemben a Cd^{2+} a kétrétegű kationoknak megfelelő két vízrétegű formában adszorbeálódott a montmorillonit rétegek közötti terében. Az adszorbeált kation kémiai természetén felül

egyértelműen lényeges tényező ebben az is, hogy az adott fémion mekkora koncentrációban van jelen a montmorillonittal kölcsönhatásban lévő oldatban.

Glicerines kezelés után a Cu- és Pb-adszorbeált montmorillonit-minták duzzadásvesztést mutatnak, míg a kadmiumadszorpció nem változtatja meg a talajmontmorillonit duzzadáskéességét. Az egyébként duzzadó vermikulitok megkülönböztető sajátása az, hogy viszonylag nagy rétegtöltésüknek köszönhetően rétegek közöttük csak egy glicerintréteget képesek magukba fogadni, mert a 2:1 szilikát egy-egy-összekapcsoló erő meghaladja a szmektitikét. A vizsgált montmorillonit tehát nagyobb réz-, illetve ólomterhelésre nemcsak hogy elveszti kristályrácsán belüli duzzadáskéességét, de adott esetben fémmel szennyezett talajban könnyen félre is határozható vermikulitnak.

Kulcsszavak: fémion-adszorpció, montmorillonit, duzzadáskéesség, talaj

Irodalom

- AUBOIROUX, M. et al., 1996. Fixation of Zn^{2+} and Pb^{2+} by a Ca-montmorillonite in brines and dilute solutions: Preliminary results. *Applied Clay Science*. **11**. 117–126.
- BOURG, A. C. M. & FILBY, R. H., 1976. Isotopic exchange of Zn^{65} with stable Zn adsorbed on reference clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **40**. 1573–1574.
- BRIGATTI, M. F. et al., 1995. Interaction between montmorillonite and pollutants from industrial waste-waters: exchange of Zn^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solutions. *Applied Clay Science*. **9**. 383–395.
- BURGESS, J., 1978. *Metal Ions in Solution*. Ellis Horwood. Chichester.
- DE LA FLOR, M., VIGIL DE LA VILLA, R. & CALA, V., 1995. Copper sorption in clay fractions of alluvial soils. *The Science of the Total Environment*. **172**. 245–249.
- DRIESSEN, P. et al., 2001. *Lecture Notes on the Major Soils of the World*. World Soil Resources Report. FAO. Rome.
- EMMERICH, K., PLÖTZE, M. & KAHR, G., 2001. Reversible collapse and Mg^{2+} release of de- and rehydroxylated homoionic *cis*-vacant montmorillonite. *Applied Clay Science*. **19**. 143–154.
- FARRAH, H. & PICKERING, W. F., 1979. pH effects in the adsorption of heavy metal ions by clays. *Chemical Geology*. **25**. 317–326.
- FILEP GY., 1988. *Talajkémia*. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- GILES, C. H., MACÉWAN, T. H. & SMITH, D., 1960. Studies in adsorption. Part XI. *Journal of Chemical Society*. **10**. 3973–3993.
- HELIOS RYBICKA, E., CALMANO, W. & BREEGER, A., 1995. Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals; an experimental study. *Applied Clay Science*. **9**. 369–381.
- LAGALY, G., 1994. Layer charge determination by alkylammonium ions. In: *Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals*. (Ed.: MERMUT, A. R.) CMS Workshop Lectures. **6**. 1–47.

- LAGALY, G., FERNANDEZ GONZALEZ, M. & WEISS, A., 1976. Problems in layer-charge determination of montmorillonites. *Clay Minerals*. **11**. 173–187.
- MADEJOVÁ, J., ARVAIOVÁ, B. & KOMADEL, P., 1999. FTIR spectroscopic characterization of thermally treated Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Li^{+} montmorillonites. *Spectrochimica Acta. A* **55**. 2467–2476.
- MCNEAL, B. L. et al., 1968. Factors influencing hydraulic conductivity of soils in the presence of mixed-salt solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **32**. 187–190.
- MSz 21470/2-81. 1982. Környezetvédelmi talajvizsgálatok. Talajminta előkészítése, nedvességtartalom, elektromos vezetés és pH meghatározása. Magyar Szabványügyi Hivatal. Budapest.
- NASEEM, R. & TAHIR, S. S., 2001. Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water Research*. **35**. 3982–3986.
- NEMECZ E., 1973. Agyagásványok. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- NÉMETH T., 2003. Montmorillonitok fémion-adszorpciójának kristályszerkezeti, kristálykémiái és ásványtani vonatkozásai. Doktori értekezés. Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar. Budapest.
- PUSINO, A. et al., 1989. Interaction of diclofop-methyl with Al^{3+} -, Fe^{3+} -, and Cu^{2+} -saturated montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*. **37**. 558–562.
- RÉDLY L.-NÉ, 1988. A talajok kationcserélő kapacitásának meghatározása módosított Mehlich-módszerrel. In: Talaj- és agrokémiai vizsgálati módszerkönyv 2. (Szerk.: BUZÁS I.) 116–117. INDA 4231 Kiadó. Budapest.
- SHUKLA, L. M., 2000. Sorption of zinc and cadmium on soil clays. *Agrochimica*. **44**. 101–106.
- SÍPOS, P. et al., 2005. Effect of soil composition on adsorption of lead as reflected by a study of natural forest soil profile. *Geoderma*. **124**. 363–374.
- SUQUET, H., CALLE, C. DE LA & PEZERAT, H., 1975. Swelling and structural organization of saponite. *Clays and Clay Minerals*. **23**. 1–9.
- VENGRIS, T., BINKIENĖ, R. & SVEIKAUSKAITĖ, A., 2001. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. *Applied Clay Science*. **18**. 183–190.
- WU, T. C. et al., 1997. Montmorillonite under high H_2O pressures: Stability of hydrate phases, rehydration hysteresis, and the effect of interlayer cations. *American Mineralogist*. **82**. 69–78.

Érkezett: 2005. december 19.

Effect of Cu, Pb and Cd Ion Adsorption on the Crystal Structure and Intracrystalline Expansion of Soil Montmorillonite

¹T. NÉMETH, ¹P. SIPOS, ¹M. TÓTH and ²I. MOHAI

¹Institute for Geochemical Research, Hungarian Academy of Sciences, Budapest and

²Institute of Materials and Environmental Chemistry, Chemical Research Center, Hungarian Academy of Sciences, Budapest

Summary

The effect of Cu, Pb and Cd adsorption on the crystal structure and intracrystalline expansion of a soil montmorillonite was examined. The studied sample was a characteristic low charge montmorillonite with heterogenic charge distribution from the B horizon of a Haplic Luvisol profile from the Cserhát Hills in NE Hungary.

The adsorption of the studied metal ions could be described by the Langmuir equation. The affinity of the metals to the soil montmorillonite was as follows: $Cd \geq Pb > Cu$. This corresponds to the hydration enthalpy sequence of these metals. In the case of Cu and Pb adsorption the montmorillonite was saturated with metal ions and a one-water-layer montmorillonite was formed with a basal spacing of 12.5 and 13 Å, respectively. By contrast Cd^{2+} was adsorbed as two-water-layer form.

The change in the expansion capacity of montmorillonite adsorbed with metal ion was studied by ethylene-glycol and glycerol solvation. After the ethylene-glycol treatment a homogeneous ethylene-glycol–montmorillonite complex was formed in each case, which is characteristic of smectites, in general. At high added metal concentrations the interstratification of not completely solvated layers may be observed. This phenomenon is most characteristic of Pb-montmorillonite.

After the glycerol treatment both Cu- and Pb-montmorillonite had lost their expansion capacity. In the case of Cu-montmorillonite this was because of the neutralization of the layer charge due to the entrapment of the small Cu^{2+} ions in the silicate structure, while in the case of Pb-montmorillonite the entrance of the metal ion into the silicate tetrahedral rings caused the collapse of the crystal lattice. A similar effect can be observed during the K-saturation of swelling clay species, suggesting the same effect of these two large cations on the crystal structure.

By contrast with Cu and Pb, the adsorption of Cd ions does not affect the expansion capacity of soil montmorillonite. The size of Cd^{2+} is between that of Cu^{2+} and Pb^{2+} , so neither of the mechanisms mentioned above can take place.

The adsorption of metal ions in the interlayer space can influence the basal spacing of the smectite, and thus, also affects the physical and chemical properties of the soil. This effect must be taken into account when polluted soils are studied. Additionally it may cause clay mineralogical diagnostic problems as well.

Table 1. Maximum metal ion adsorption capacity of the soil montmorillonite calculated by the Langmuir equation. (1) Adsorbed metal ion. (2) Maximal adsorption.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of clay fractions of the studied soil after the different diagnostic treatments.

Fig. 2. Adsorption isotherms of the soil montmorillonite for the studied metal ions.

Fig. 3. Relation between hydration enthalpy and the maximum concentration of metal ions adsorbed by the soil montmorillonite (enthalpy values after BURGESS (1978)).

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of soil montmorillonite after adsorbing metal ions. a) Cu, b) Pb, c) Cd.

Fig. 5. Expansion of the soil montmorillonite adsorbed with metal ions as the result of ethylene-glycol and glycerol solvation. a) Pb-montmorillonite solvated with ethylene-glycol; b) Cu-montmorillonite solvated with glycerol; c) Pb-montmorillonite solvated with glycerol; d) Cd-montmorillonite solvated with glycerol.